

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/42, 7/48 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 98/35649 (43) Date de publication internationale: 20 août 1998 (20.08.98) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00191 (22) Date de dépôt international: 3 février 1998 (03.02.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/01811 17 février 1997 (17.02.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): HANSENNE, Isabelle [FR/FR]; 156, rue Legendre, F-75017 Paris (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal - DPI, 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR). | | (81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i> |
| (54) Title: SUNSCREEN COMPOSITION COMPRISING A SOLID ELASTOMERIC ORGANOPOLYSILOXANE (54) Titre: COMPOSITION ANTISOLAIRE CONTENANT UN ORGANOPOLYSILOXANE ELASTOMERIQUE SOLIDE (57) Abstract <p>The invention relates to a sunscreen composition providing a high degree of protection and containing water-soluble and fat-soluble filters, associated with a solid elastomeric organopolysiloxane and having remarkable cosmetic properties. It is presented in the form of water-in-oil or oil-in water emulsion. The invention further relates to a process involving this composition which is used to protect the skin and lips from solar radiation.</p> (57) Abrégé <p>L'invention se rapporte à une composition antisolaire à haut degré de protection contenant des filtres hydrosolubles et liposolubles, associés à un organopolysiloxane élastomérique solide, présentant des propriétés cosmétiques remarquables. Elle se présente sous forme d'émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau. L'invention se rapporte aussi à un procédé de protection de la peau ou des lèvres contre le rayonnement solaire, contenant cette composition.</p> | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

COMPOSITION ANTISOLAIRE CONTENANT UN ORGANOPOLYSILOXANE ELASTOMERIQUE SOLIDE

- L'invention se rapporte à une composition antisolaire du type émulsion contenant un
- 5 organopolysiloxane élastomérique solide, présentant un degré de protection élevé contre le rayonnement solaire. Elle se rapporte aussi à un procédé de protection de la peau et/ou des lèvres contre les rayonnements du soleil consistant à appliquer sur la peau et/ou les lèvres cette composition.
- 10 Connaissant, de plus en plus les méfaits des rayons solaires (qu'ils soient naturels ou artificiels) sur la peau et le comportement excessif des êtres humains qui souhaitent toujours avoir « bonne mine », les cosméticiens cherchent à fabriquer des compositions solaires de plus en plus performantes, du point de vue de la protection solaire et de la rémanence ou résistance à l'eau de ces compositions. Cette rémanence permet
- 15 notamment aux êtres humains de se baigner après s'être recouverts de produit solaire, tout en se protégeant efficacement des rayons solaires.
- Pour obtenir une composition à haut degré de protection, généralement représenté par le SPF (indice de protection solaire), on utilise notamment des émulsions, en
- 20 particulier huile-dans-eau, contenant un ou plusieurs filtres hydrophiles ou hydrosolubles associés à ou plusieurs filtres lipophiles ou liposolubles particuliers au nom de la demanderesse. Selon cette technique, les améliorations du SPF obtenues reposent sur l'association synergique de filtres hydrophiles et lipophiles spécifiques (comme l'acide benzène 1,4-di(3-méthylidène-10-camphiosulfonique) et l' α -cyano- β , β -
- 25 diphenylacrylate de 2-éthylhexyle (cas de la demande EP-A-0 685 228)) au sein d'émulsions huile-dans-eau classiques, de sorte que ces améliorations ne peuvent pas être obtenues de façon générale, c'est-à-dire quels que soient les filtres hydrophiles et lipophiles utilisés.
- 30 Les filtres lipophiles présentent l'avantage de conférer à la composition de bonnes propriétés de rémanence à l'eau. Ainsi, plus la concentration en filtres lipophiles augmente plus les propriétés de rémanence à l'eau et le pouvoir filtrant augmente. Or l'emploi de ces filtres lipophiles à haute concentration présente l'inconvénient de conférer à la composition un aspect gras et brillant, souvent ressenti comme un
- 35 inconvénient notamment par les personnes à peau grasse.

Ainsi, il subsiste le besoin d'une composition antisolaire comprenant à la fois des filtres hydrophiles et des filtre lipophiles, et dont le SPF serait élevé et stable dans le temps, quels que soient les filtres hydrophiles et/ou lipophiles utilisés, tout en présentant un aspect non gras.

La composition de l'invention s'applique aussi bien sur la peau que sur les lèvres. Elle peut se présenter sous forme de crème de soin ou de traitement ainsi que sous forme de produit de maquillage.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition solaire comprenant une phase aqueuse contenant au moins un filtre hydrosoluble, une phase grasse contenant au moins un filtre liposoluble et au moins un organopolysiloxane solide élastomérique partiellement réticulé, servant de gélifiant.

Par « élastomérique » on entend un matériau souple, déformable ayant des propriétés viscoélastiques et présentant notamment la consistance d'une éponge ou d'une sphère souple.

Les organopolysiloxanes élastomériques de la composition selon l'invention présentent un remarquable pouvoir gélifiant d'huile. Ils ne sont pas desséchants pour la peau et apportent de bonnes propriétés cosmétiques. Ces nouveaux élastomères conduisent à des compositions confortables à l'application, douces, non grasses et non collantes au toucher. Cette douceur est due notamment à la texture des organopolysiloxanes.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de pâte ou de crème. Elle peut être une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

Les organopolysiloxanes élastomériques de la composition selon l'invention sont en général partiellement ou totalement réticulés et de structure tridimensionnelle. Inclus dans une phase grasse, ils se transforment, selon le taux de phase grasse utilisé, d'un produit d'aspect spongieux lorsqu'ils sont utilisés en présence de faibles teneurs en phase grasse en un gel plus ou moins homogène, en présence de quantités de phase grasse plus élevées. La gélification de la phase grasse par ces élastomères peut être totale ou partielle.

Les élastomères de la composition de l'invention sont véhiculés généralement sous forme de gel constitué d'un organopolysiloxane élastomérique de structure tridimensionnelle, inclus dans au moins une huile hydrocarbonée et/ou une huile
5 siliconée et/ou fluorée.

Les organopolysiloxanes élastomériques de la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les polymères réticulés décrits dans la demande EP-A-0295886. Selon cette demande, ils sont obtenus par réaction d'addition et de
10 réticulation, en présence d'un catalyseur du type platine, d'au moins :

- (a) un organopolysiloxane ayant au moins deux groupes alcényle inférieurs par molécule ; et
- (b) un organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium par molécule.

15

Les organopolysiloxanes élastomériques de la composition selon l'invention peuvent aussi être choisis parmi ceux décrits dans le brevet US 5266321. Selon ce brevet, ils sont choisis notamment parmi :

- i) les organopolysiloxanes comprenant des motifs R_2SiO et $RSiO_{1,5}$ et éventuellement
20 des motifs $R_3SiO_{0,5}$ et/ou SiO_2 dans lesquels les radicaux R, indépendamment les uns des autres, représentent un hydrogène, un alkyle tel que méthyle, éthyle ou propyle, un aryle tel que phényle ou tolyle, un groupe aliphatique insaturé tel que vinyle, le rapport en poids des motifs R_2SiO sur les motifs $RSiO_{1,5}$ allant de 1/1 à 30/1 ;
- ii) les organopolysiloxanes insolubles et gonflables dans une huile de silicone,
25 obtenus par addition d'un organohydrogénopolysiloxane (1) et d'un organopolysiloxane (2) ayant des groupes aliphatiques insaturés de telle sorte que la quantité d'hydrogène ou de groupes aliphatiques insaturés dans respectivement (1) et (2) soit comprise entre 1 et 20% mol lorsque l'organopolysiloxane est non-cyclique et entre 1 et 50% mol lorsque l'organopolysiloxane est cyclique.

30

Les organopolysiloxanes objet de l'invention sont par exemple ceux commercialisés sous les noms KSG6 de Shin-Etsu, Trefil E-505C ou Trefil E-506C de Dow-Corning, Gransil de Grant Industries (SR-CYC, SR DMF10, SR-DC556), ou ceux commercialisés sous forme de gels déjà constitués (KSG15, KSG17, KSG16, KSG18
35 de Shin-Etsu, Gransil SR 5CYC gel, Gransil SR DMF 10 gel, Gransil SR DC 556 gel,

SF 1204 et JK 113 de General Electric. On peut aussi utiliser un mélange de ces produits commerciaux.

De façon préférentielle, le ou les organopolysiloxanes sont présents, en matière active,
5 à une concentration allant de 0,1 à 80 % du poids total de la composition et de préférence de 0,5 à 60 %.

Les compositions cosmétiques antisolaires selon l'invention peuvent contenir un ou plusieurs filtres solaires hydrophiles actifs dans l'UVA et/ou l'UVB (absorbeurs),
10 associés à un ou plusieurs filtres solaires lipophiles actifs dans l'UVA et/ou l'UVB. Ces filtres complémentaires peuvent être notamment choisis parmi les dérivés cinnamiques, les dérivés salicyliques (filtres lipophiles), les dérivés du camphre, les dérivés sulfoniques de benzimidazole, les dérivés de triazine (filtres lipophiles), les dérivés de la benzophénone, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β -
15 diphénylacrylate, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (filtres hydrophiles), les polymères filtres et silicones filtres lipophiles, décrits dans la demande WO-93/04665.

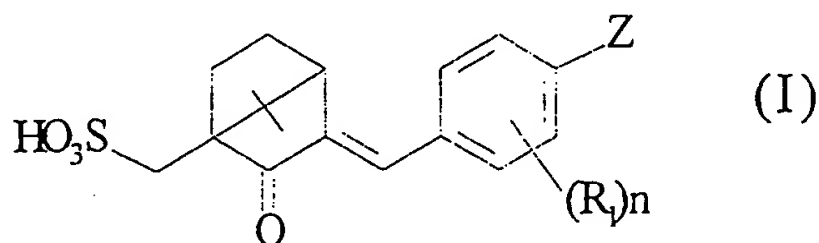
a) Les filtres hydrophiles

20 Comme filtres hydrophiles utilisables dans l'invention on peut citer ceux décrit dans la demande EP-A-678292. Ces filtres hydrophiles sont ceux contenant au moins un radical acide carboxylique ou mieux sulfonique. Ce radical acide peut être sous forme libre ou sous forme neutralisée, partiellement ou totalement. Selon l'invention, il est bien entendu possible d'utiliser un ou plusieurs filtres hydrophiles à fonction acide.

25

Comme exemple de filtres acides contenant au moins un groupe SO_3H , on peut plus particulièrement citer les dérivés sulfoniques du 3-benzylidène 2-camphre et notamment ceux de formules (I), (II), (III), (IV), et (V) suivantes :

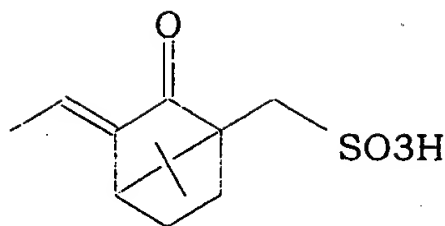
30 Formule (I) :



5

dans laquelle :

- Z désigne un groupement :



- n est égal à 0 ou est un nombre entier compris entre 1 et 4 ($0 \leq n \leq 4$),

5

- R_1 représente un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkoxy, identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ.

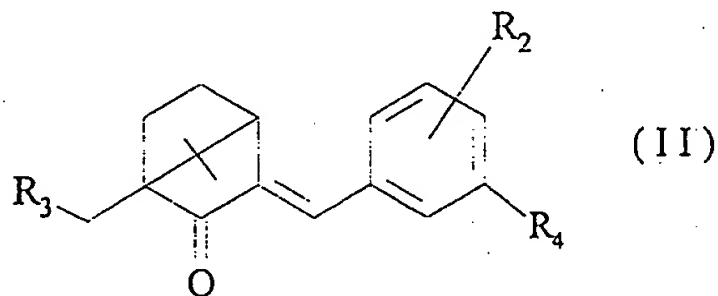
Un composé de formule (I) particulièrement préféré est celui correspondant à $n = 0$, à savoir l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidèncampho 10-sulfonique)].

10

Ce filtre est un filtre à large bande capable d'absorber les rayons ultraviolets de longueur d'ondes comprises entre 280 nm et 400 nm, avec des maxima d'absorption compris entre 320 nm et 400 nm, en particulier aux alentours de 345 nm. Il est utilisé sous forme acide ou salifié par une base choisie parmi la triéthanolamine, la soude la potasse. En outre, il peut se présenter sous forme cis ou trans. Ce filtre est connu sous le nom commercial de *Mexoryl SX*.

15

Formule (II) :



20

dans laquelle :

- R_2 désigne un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ ou un radical $-SO_3H$,

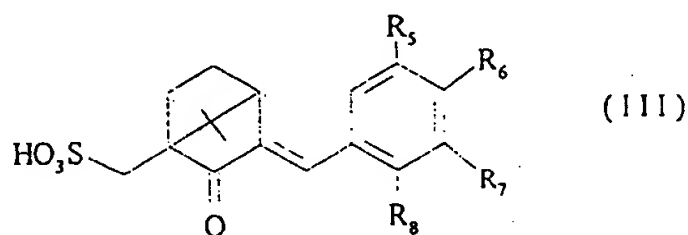
- R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3H$, l'un au moins des radicaux R_2 , R_3 ou R_4 désignant le radical $-SO_3H$, R_2 et R_4 ne pouvant désigner simultanément un radical $-SO_3H$.

25

On peut citer, comme exemples particuliers, les composés suivants de formule (II) dans laquelle :

- R_2 désigne le radical $-SO_3H$ en position para du benzylidénecamphre et R_3 et R_4 désignent chacun un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 4-(3-méthylidène-
5 camphre) benzène sulfonique.
- R_2 et R_4 désignent chacun un atome d'hydrogène et R_3 désigne un radical $-SO_3H$, c'est-à-dire l'acide 3-benzylidène campho-10-sulfonique.
- R_2 désigne un radical méthyle en position para du benzylidénecamphre, R_4 un radical $-SO_3H$ et R_3 un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-méthyl 5-(3-
10 méthylidénecamphre) benzène sulfonique.
- R_2 désigne un atome de chlore en position para du benzylidénecamphre, R_4 un radical $-SO_3H$ et R_3 un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-chloro 5-(3-méthylidénecamphre) benzène sulfonique.
- R_2 désigne un radical méthyle en position para du benzylidénecamphre, R_4 désigne un atome d'hydrogène et R_3 désigne un radical $-SO_3H$, c'est-à-dire l'acide 3-(4-méthyl)
15 benzylidène campho 10-sulfonique.

Formule (III) :



20 dans laquelle :

- R_5 et R_7 désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone environ, l'un au moins des radicaux R_5 et R_7 représentant un radical hydroxyle, alkyle ou alcoxy,
- R_6 et R_8 désignent un atome d'hydrogène, un radical hydroxyle, l'un au moins des
25 radicaux R_6 et R_8 désignant le radical hydroxyle, sous réserve que lorsque R_5 et R_8 désignent un atome d'hydrogène et que R_6 désigne un radical hydroxyle, R_7 ne désigne pas un radical alcoxy ou un atome d'hydrogène.

On peut citer, comme exemples particuliers, les composés suivants de formule (III) dans laquelle :

7

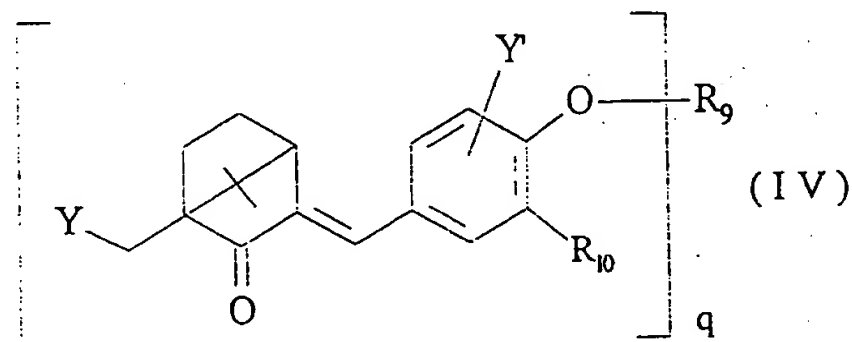
- R_5 est un radical méthyle, R_6 un atome d'hydrogène, R_7 un radical tertio-butyle, R_8 un radical hydroxyle, c'est-à-dire l'acide (3-t-butyl 2-hydroxy 5-méthyl) benzylidène campho-10-sulfonique.

5 - R_5 est un radical méthoxy, R_6 un atome d'hydrogène, R_7 un radical tertio-butyle, R_8 un radical hydroxyle, c'est-à-dire l'acide (3-t-butyl 2-hydroxy 5-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

- R_5 et R_7 désignent chacun un radical tertibutyle, R_6 un radical hydroxyle, R_8 un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide (3,5-diterbutyl 4-hydroxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

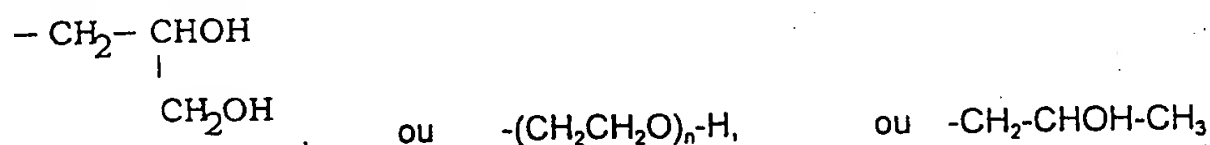
10

Formule (IV) :



dans laquelle :

15 - R_9 désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 18 atomes de carbone environ, un radical alcényle, linéaire ou ramifié, contenant de 3 à 18 atomes de carbone environ, un groupement



ou encore un radical divalent : $-(CH_2)_m-$ ou $-CH_2-CHOH-CH_2-$,

20 n étant un nombre entier compris entre 1 et 6 ($1 \leq n \leq 6$) et m un nombre entier compris entre 1 et 10 ($1 \leq m \leq 10$),

- R_{10} désigne un atome d'hydrogène, un radical alcoxy contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ ou un radical divalent -O- relié au radical R_9 lorsque celui-ci est divalent lui aussi,

25

- q désigne un nombre entier égal à 1 ou 2, étant entendu que si q est égal à 2, R_9 doit désigner un radical divalent,

- Y et Y' désignent un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3H$, au moins un de ces radicaux Y ou Y' étant différent de l'hydrogène.

5 On peut citer, comme exemples particuliers, les composés suivants de formule (IV) dans laquelle :

- q est égal à 1, Y et R_{10} désignent chacun un atome d'hydrogène, R_9 désigne un radical méthyle, Y' en position 3 désigne un radical $-SO_3H$, c'est-à-dire l'acide 2-méthoxy 5-(3-méthylidèncamphre) benzène sulfonique.

10

- q est égal à 1, Y désigne un radical $-SO_3H$, Y' un atome d'hydrogène, R_{10} un radical divalent $-O-$ relié à R_9 désignant un radical méthylène, c'est-à-dire l'acide 3-(4,5-méthylènedioxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

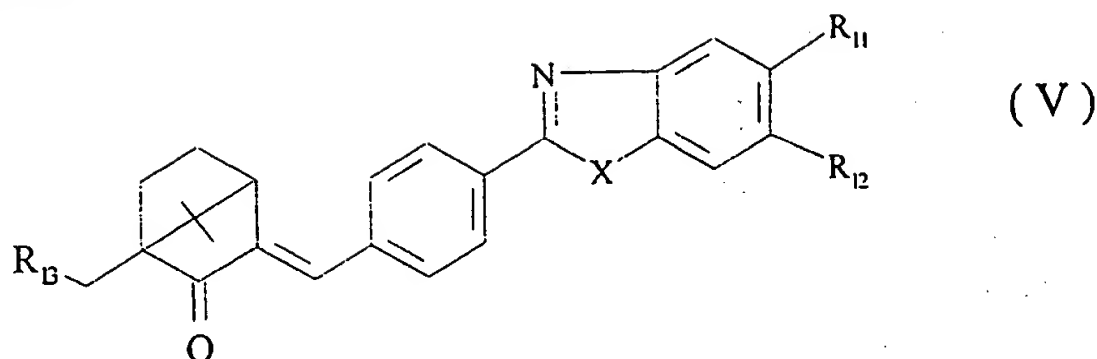
15 - q est égal à 1, Y désigne un radical $-SO_3H$, Y' et R_{10} désignent tous deux un atome d'hydrogène, R_9 désigne un radical méthyle, c'est-à-dire l'acide 3-(4-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

20 - q est égal à 1, Y désigne un radical $-SO_3H$, Y' un atome d'hydrogène, R_9 désigne un radical méthyle, R_{10} désigne un radical méthoxy, c'est-à-dire l'acide 3-(4,5-diméthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

25 - q est égal à 1, Y désigne un radical $-SO_3H$, Y' et R_{10} désignent tous deux un atome d'hydrogène, et R_9 un radical n butyle, c'est-à-dire l'acide 3-(4-n.butoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

- q est égal à 1, Y désigne un radical $-SO_3H$, Y' un atome d'hydrogène, R_9 désigne un radical n butyle, R_{10} un radical méthoxy, c'est-à-dire l'acide 3-(4-n.butoxy 5-méthoxy) benzylidène campho-10-sulfonique.

9

Formule (V) :

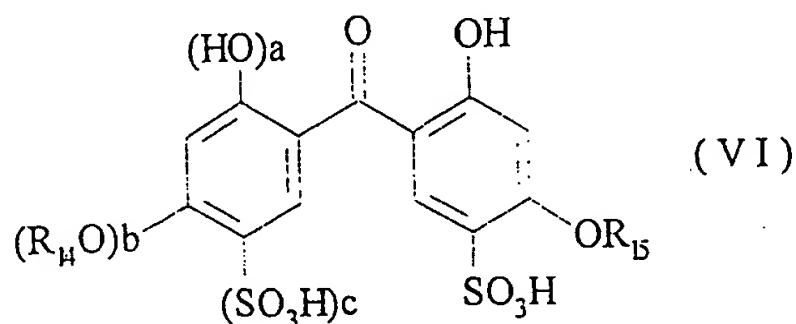
dans laquelle :

- R_{11} désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ ou un radical $-SO_3H$,
- R_{12} désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ,
- R_{13} désigne un atome d'hydrogène ou un radical $-SO_3H$, l'un au moins des radicaux R_{11} et R_{13} désignant un radical $-SO_3H$,
- X est un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement $-NR-$, R étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ.

On peut citer, comme exemple particulier de formule (V), le composé dans lequel X désigne un radical $-NH-$, R_{11} désigne un radical $-SO_3H$, R_{12} et R_{13} désignent tous deux un atome d'hydrogène, c'est-à-dire l'acide 2-[4-(camphométhylidène) phényl] benzimidazole-5-sulfonique.

Les composés de structures (I), (II), (III), (IV), (V) ci-dessus sont respectivement décrits dans le brevet US 4 585 597 et les demandes de brevets FR 2 236 515, 2 282 426, 2 645 148, 2 430 938 et 2 592 380.

Le filtre à groupement sulfonique peut également être un dérivé sulfonique de la benzophénone de formule (VI) suivante :



10

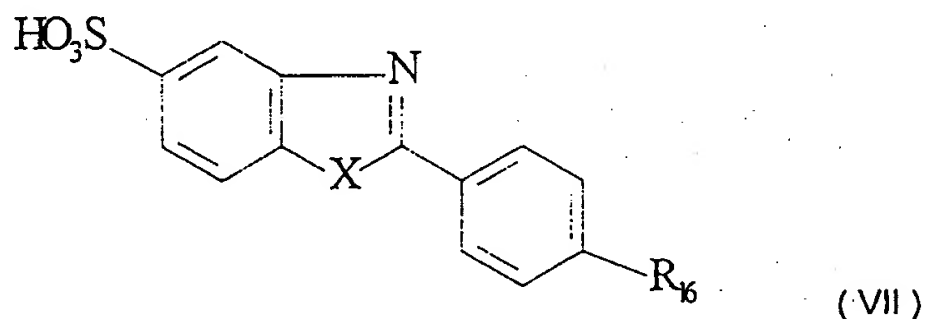
dans laquelle :

- R_{14} et R_{15} , identiques ou différents, désignent soit un atome d'hydrogène soit un radical alkyle, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone environ,
- a, b et c, identiques ou différents, sont des nombres égaux à 0 ou 1.

5

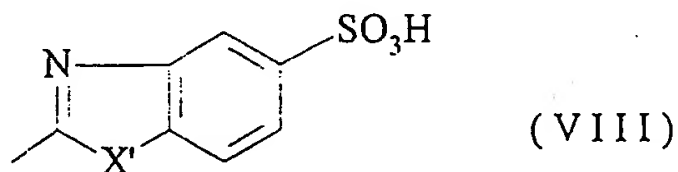
On peut citer comme exemple particulier de composé de formule (VI) : l'acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone 5-sulfonique (composé de formule (VI) dans laquelle a, b, et c sont égaux à zéro, et R_{15} désigne un radical méthyle).

- 10 Le filtre à groupement sulfonique peut encore être un dérivé sulfonique de formule (VII) suivante :



dans laquelle :

- X désigne un atome d'oxygène ou un radical -NH-,
- 15 - R_{16} désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle ou alcoxy, linéaire ou ramifié, contenant de 1 à 8 atomes de carbone environ ou un groupement de formule (VIII) :



dans laquelle X' représente un atome d'oxygène ou un radical -NH-.

20

On peut citer, comme exemples particuliers, les composés suivants de formule (VII) dans laquelle :

- X désigne le radical -NH- et R_{16} désigne un atome d'hydrogène : l'acide 2-phényl-benzimidazole 5-sulfonique. Ce filtre a excellent pouvoir photoprotecteur dans le
- 25 domaine des rayonnements UV-B et est vendu sous la dénomination commerciale «EUSOLEX 232» par la société MERCK.
- X désigne le radical -NH-, R_{16} désigne le groupement de formule (VIII) dans lequel X' désigne le radical -NH- : l'acide benzène 1,4 -di(benzimidazol -2 yl-5-sulfonique).

- X désigne un atome d'oxygène, R_{16} désigne le groupement de formule (VIII) dans lequel X' désigne un atome d'oxygène : l'acide benzène 1,4-di (benzoxazol -2 yl -5-sulfonique).

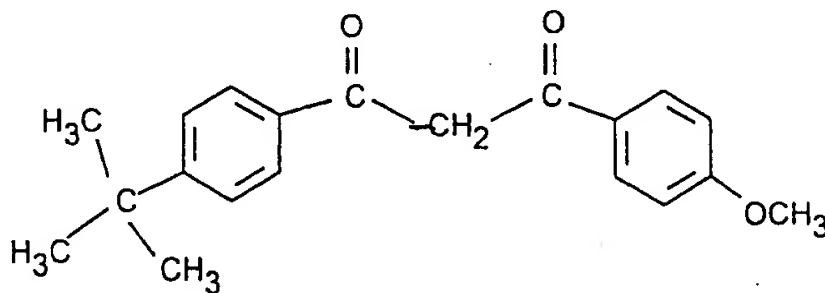
- 5 Les composés de formule (VI) et (VII) sont des composés connus pouvant être préparés selon des méthodes classiques décrites dans l'art antérieur.

Le ou les filtres hydrophiles peuvent être présents dans la composition finale selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,1 à 20 %, de préférence de 0,2 à 10 %, en
10 poids, par rapport au poids total de la composition.

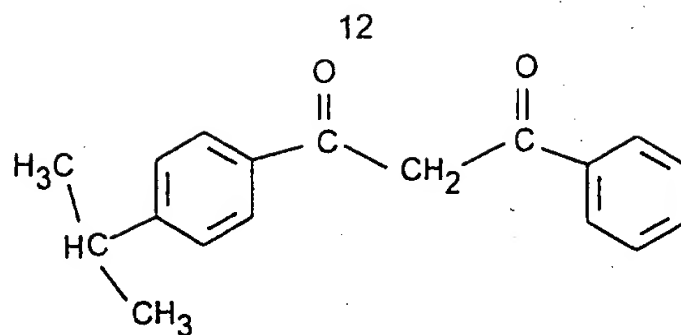
b) Les filtres lipophiles

Comme filtres lipophiles utilisables dans l'invention, on peut citer avantageusement la
15 famille de filtres dérivés du dibenzoylméthane et plus spécialement le 4-tert.-butyl-4'-méthoxy dibenzoylméthane, qui présentent en effet un fort pouvoir d'absorption intrinsèque. Ces dérivés du dibenzoyl-méthane, qui sont des produits bien connus en soi à titre de filtres actifs dans l'UV-A, sont notamment décrits dans les demandes de brevets français FR-A-2326405 et FR-A-2440933, ainsi que dans la demande de
20 brevet européen EP-A-0114607 ; le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane est par ailleurs actuellement proposé à la vente sous la dénomination commerciale de "PARSOL 1789" par la Société GIVAUDAN.

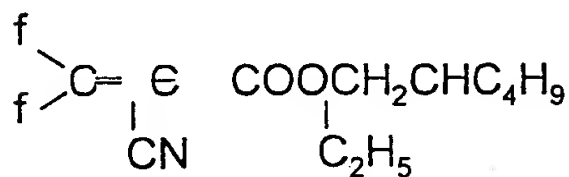
Le 4-(ter.-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane présente la formule développée
25 suivante :



Un autre dérivé du dibenzoylméthane préféré selon la présente invention est le 4-isopropyl-dibenzoylméthane, filtre vendu sous la dénomination de "EUSOLEX 8020" par la Société MERCK, et répondant à la formule développée suivante :



De même, l' α -cyano- β , β -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, encore appelé octocrylène, est un filtre lipophile liquide déjà connu pour son activité dans l'UV-B. Il s'agit d'un produit qui est disponible commercialement, et est vendu notamment sous la dénomination de "UVINUL N 539" par la Société BASF. Il répond à la formule suivante :



dans laquelle ϕ désigne un radical phényle.

10 Comme autre filtre lipophile (ou liposoluble) utilisable dans l'invention on peut encore citer le p-méthylbenzylidène camphre connu comme absorbant dans l'UV-B et vendu notamment sous la dénomination commerciale «EUSOLEX 6300» par la société Merck.

15 Le ou les filtres lipophiles peuvent être présents dans la composition selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,5 à 30%, de préférence de 0,5 à 20%, du poids total de la composition.

20 D'autres exemples de filtres organiques lipophiles ou hydrophiles sont donnés notamment dans la demande de brevet EP-A0487404.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple de la dihydroxyacétone (DHA).

25

Les compositions cosmétiques et/ou dermatologiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires : généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et

50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium, les silicones. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demande de brevets EP-A-0518772 et EP-A-0518773.

- 10 Les nanopigments peuvent être présents dans la composition selon l'invention à une teneur pouvant varier de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10%, en poids, par rapport au poids total de la composition.

La phase grasse de la composition selon l'invention peut contenir une ou plusieurs huiles (liquides à température) et éventuellement une ou plusieurs cires (solides à température ambiante). Ces huiles et cires sont celles classiquement utilisées dans les domaines concernés.

Comme huiles utilisables dans l'invention, on peut citer notamment :

- 20 - les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ;
- les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras, par exemple les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de courge, de pépins de raisin, de sésame, de noisette, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ;
- les huiles de formule R_9COOR_{10} dans laquelle R_9 représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 19 atomes de carbone et R_{10} représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin ;
- les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine non volatiles et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam ;
- les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools ;
- 35

- des alcools gras comme l'actyl dodécanol ou l'alcool oléique ;
 - les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées comme celle décrites dans le document JP-A-2-295912 ;
 - les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes volatiles ou non à température
- 5 ambinante, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante, les phényl diméthicones, les phényl triméthicones et les polyméthylphénylsiloxanes ;
- leurs mélanges.

Les huiles représentent de 1 à 50% du poids total de la composition, de préférence

10 entre 1 et 35% et sont choisies en fonction de leur compatibilité avec les organopolysiloxanes élastomériques.

Les cires peuvent être des cires hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées.

- 15 La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, des colorants hydrosolubles ou liposolubles, des antioxydants, des huiles essentielles, des conservateurs, des neutralisants, des gélifiants de phase aqueuse ou grasse, des polymères liposolubles, des actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des émollients, des hydratants,
- 20 des vitamines, des actifs antirides, des acides gras essentiels. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% du poids total de la composition et mieux de 0 à 10%.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs

25 complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

La composition peut se présenter sous forme colorée ou non selon qu'elle constitue un

30 produit de soin ou de maquillage.

Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau ou les lèvres d'êtres humains.

La composition de l'invention peut comprendre une phase particulière, généralement présente à raison de 0 à 35% du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25%, et qui peut comprendre des pigments et/ou des nacrés et/ou des charges, colorés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin ou de traitement de la peau ou des lèvres des êtres humains, comprenant l'application sur la peau ou les lèvres de la composition telle que définie ci-dessus.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont donnés en poids.

15

EXEMPLE 1 : Crème solaire

| | | |
|----|--|------|
| | Glycérol | 6 |
| | Triéthanolamine | 2,36 |
| 20 | Eau déminéralisée qsp | 100 |
| | Conservateurs | 1,2 |
| | Acide stéarique d'huile de palme | 2 |
| | Arlacel 165 (Fer : ICI) | 1 |
| | Heptanoate/Caprylate (67/30) de stéaryle | 2 |
| 25 | Benzoate d'alcools C ₁₂ /C ₁₅ | 9 |
| | 4-tertiobutyl 4'-méthoxy dibenzoylméthane | 4 |
| | Copolymère vinylpyrrolidone/eicosène | 1 |
| | Hexadécylphosphate de potassium | 1 |
| | 2,2,4,4,6,6,8 heptaméthylnonane | 3 |
| 30 | Oxyde de titane rutile (15nm) traité stéarate d'aluminium/albumine | 5 |
| | Acide B-B ' camphosulfonique [1-4divinylbenzène] en solution aqueuse à 33% | 9 |
| | 2-cyano-3,3 diphénylacrylate de 2-éthyl hexyle | 10 |
| | Mélange poly diméthylsiloxane / poly diméthylsiloxane réticulé (76/24) | |

16

(KSG-16)

2,5

- Ce lait est une émulsion fluide huile-dans-eau douce, agréable au toucher, ni collante et ne brillant pas sur la peau, présentant des propriétés filtrantes rémanentes à l'eau et
- 5 un indice de protection dans les UV très élevé de 105.

EXEMPLE 2 : Lait solaire

| | | | |
|----|---|-----|------|
| | Glycérol | | 4 |
| | Triéthanolamine | | 1,07 |
| 10 | Eau déminéralisée | qsp | 100 |
| | Conservateurs | | 1 |
| | Acide stéarique d'huile de palme | | 2,2 |
| | Arlacel 165 (Fer : ICI) | | 1 |
| | Heptanoate/caprylate (67/30) de stéaryle | | 4 |
| 15 | Mélange polydiméthylsiloxane réticulé/poly méthylphényl siloxane (60/40) | | 2,5 |
| | 4-tertiobutyl 4'-méthoxy dibenzoylméthane | | 2 |
| | Silicone (Dow Corning 3225 C (Fer : Dow Corning)) | | 1 |
| | Mélange poly-diméthylsiloxane alpha-oméga dihydroxyle / | | |
| 20 | cyclotétra et cyclopenta diméthylsiloxane (56/44) | | 2,5 |
| | Hexadécylphosphate de potassium | | 1 |
| | 2,2,4,4,6,6,8 heptaméthylnonane | | 3 |
| | Oxyde de titane rutile (15nm) traité stéarate d'aluminium/albumine | | 5 |
| | Acide B-B' camphosulfonique [1-4 divinylbenzène] en | | |
| 25 | solution aqueuse à 33% | | 3 |
| | Cyclohexa diméthylsiloxane | | 5 |
| | 2-cyano-3,3-diphénylacrylate de 2-éthyl hexyle | | 10 |

- Ce lait du type huile-dans eau est non gras et non collant. Il présente un indice de
- 30 protection élevé (SPF de 25) et une excellente rémanence à l'eau.

EXEMPLE 3 : Crème solaire

Silicone (DC 5200 formulation Aid Dow Corning)

2

17

| | | |
|----|--|---------|
| | Poly méthyl lauryl / méthylsiloxane oxyéthylène et oxypropylène | |
| | Arlacel P 135 (ICI) | |
| | Di-polyhydroxy stéarate de polyéthylène glycol (30 DE) | 2 |
| | Finsolv TN (stearinerie Dubois) | 6 |
| 5 | Benzoate d'alcools C ₁₂ / C ₁₅ | |
| | Silicone (DC 246 fluid (Dow Corning) Cyclohexa diméthylsiloxane) | 10 |
| | Conservateur | qs |
| | TiO ₂ T 805 (Degussa) | 3 |
| | Uvinul N539 | 4 |
| 10 | Eusolex 6300 | 4 |
| | Parsol 1789 | 2 |
| | NaCl | 1 |
| | Glycérine | 4 |
| | Séquestrant | 0,3 |
| 15 | Mexoryl SX | 0,5 MA |
| | Triéthanolamine | 0,26 |
| | KSG 16 | 4 |
| | Eau purifiée | qsp 100 |
| 20 | Cette crème du type eau-dans-huile ne colle et ne brille pas après application sur la peau. Son indice de protection est de 35 et elle est résistante à l'eau. | |

Analyse sensorielle comparative de 2 formules type eau-dans-huile, l'une contenant 4% de KSG-16, l'autre pas ; les résultats sont donnés dans le tableau ci-après, l'évaluation cosmétique est notée de 0 à 5 (de mauvais à bon). Ces compositions correspondent à celle de l'exemple 3 avec ou sans KSG-16.

25

| | Témoin n° 1 | | Témoin n° 2 | | Témoin n° 3 | | Témoin n° 4 | | Témoin n° 5 | | Moyenne | |
|-----------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|---------|-----------------|
| | Sans | 4% KSG -16 | Sans | 4% KSG- 16 | Sans | 4% KSG- 16 | Sans | 4% KSG 16 | Sans | 4% KSG 16 | Sans | 4% KSG 16 |
| Abs brillant | 2 | 4 | 2 | 4 | 3 | 5 | 2 | 5 | 2 | 4 | 2.20 | 4.40 |
| Abs gras | 3.5 | 3 | 3.5 | 3 | 2 | 3.5 | 3 | 5 | 2 | 4 | 2.80 | 3.70 |
| Abs collant | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 2 | 4 | 4 | 5 | 3 | 4 | 2.90 | 3.70 |
| Douce ur | 1 | 4 | 2 | 3 | 1 | 4 | 2 | 5 | 3 | 3 | 1.80 | 3.80 |

De ce tableau, il ressort clairement que l'introduction d'organopolysiloxane élastomérique permet d'augmenter les propriétés cosmétiques des compositions et
5 notamment l'aspect non gras, non collant et la douceur.

Par ailleurs, la composition de l'exemple 1 avec du KSG présente un indice de protection de 105 alors que cette même composition sans KSG ne présente qu'un indice de protection de 80,3. Ainsi, en plus, de l'amélioration des propriétés
10 cosmétiques des compositions, les organopolysiloxanes selon l'invention augmentent de façon notable l'indice de protection dans l'UV.

On obtient les mêmes types de résultats, à savoir amélioration des propriétés cosmétiques avec le lait de l'exemple 2 Par ailleurs, on note une augmentation de
15 l'indice de protection (SPF), de 21,4 à 25,7.

Revendications

1. Composition contenant une phase aqueuse contenant au moins un filtre hydrosoluble, une phase grasse contenant au moins un filtre liposoluble et au moins
5 un organopolysiloxane solide élastomérique partiellement réticulé, servant de gélifiant.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'organo-polysiloxane élastomérique est obtenu par réaction d'addition et de réticulation, en présence d'un catalyseur, d'au moins :
 - 10 (a) un organopolysiloxane ayant au moins deux groupes alcényle inférieurs par molécule ;
 - (b) un organopolysiloxane ayant au moins deux atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium par molécule.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane est choisi parmi :
 - i) les organopolysiloxanes comprenant des motifs R_2SiO et $RSiO_{1,5}$ et éventuellement des motifs $R_3SiO_{0,5}$ et/ou SiO_2 dans lesquels les radicaux R, indépendamment les uns des autres, représentent un hydrogène, un alkyle, un aryle, un groupe aliphatique
20 insaturé, le rapport en poids des motifs R_2SiO sur les motifs $RSiO_{1,5}$ allant de 1/1 à 30/1 ;
 - ii) les organopolysiloxanes insolubles dans l'huile de silicone, obtenus par addition d'un organohydrogénopolysiloxane (1) et d'un organopolysiloxane (2) ayant des groupes aliphatiques insaturés de telle sorte que la quantité d'hydrogène ou de
25 groupes aliphatiques insaturés dans respectivement (1) et (2) soit comprise entre 1 et 20% mol lorsque l'organopolysiloxane est non-cyclique et entre 1 et 50% mol lorsque l'organopolysiloxane est cyclique.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
30 en ce que la phase grasse contient une ou plusieurs huiles choisies parmi les huiles hydrocarbonées, siliconées et/ou fluorées.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse représentent de 1 à 50% du poids total de la composition.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les filtres hydrophiles représentent de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10% du poids total de la composition
- 5
7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les filtres lipophiles sont présents de 0,5 à 30%, de préférence de 0,5 à 20% du poids total de la composition.
- 10
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition contient, en outre, des nanopigments d'oxydes métalliques.
9. Composition la revendication précédente, caractérisée en ce que les nanopigments représentent de 0,1 à 20%, de préférence de 0,2 à 10%, du poids, total
- 15 de la composition.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les filtres hydrophiles sont choisis parmi les dérivés sulfoniques du 3-benzylidène 2-camphre, les dérivés sulfoniques de la benzophénone, les dérivés sulfoniques du benzimidazole, les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque, l'acide
- 20 benzène 1,4-di (benzoxazol-2 yl -5-sulfonique) et leurs mélanges.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ou les filtres lipophiles sont choisis parmi les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β,β -diphénylacrylate, les dérivés de triazine, le p-méthylbenzylidène camphre, les polymères filtres et les silicones filtres, les dérivés salicyliques et leurs mélanges.
- 25
12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, des charges et/ou des pigments et/ou des nacres, colorés.
- 30
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce la composition contient, en outre, au moins un additif choisi parmi les
- 35 antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les gélifiants

de phase grasse ou aqueuse, les électrolites, les polymères liposolubles, les actifs cosmétiques ou dermatologiques.

5 14. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce les actifs sont des émoullients, des hydratants, des vitamines, des actifs antirides, des acides gras essentiels.

10 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce la composition constitue une composition de soin, de traitement et/ou de maquillage.

16. Procédé de protection de la peau et/ou des lèvres contre le rayonnement solaire, consistant à appliquer sur la peau et/ou les lèvres la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/42 A61K7/48

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| Y | EP 0 610 026 A (DOW CORNING) 10 August 1994 see the whole document --- | 1,4-16 |
| Y | FR 2 509 989 A (OREAL) 28 January 1983 see the whole document --- | 1,4-16 |
| | -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 May 1998

Date of mailing of the international search report

10/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sierra Gonzalez, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00191

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| P,A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 8, 24 February 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 108664, KURODA, AKIHIRO ET AL: "Sunscreens containing metal oxides, polyoxyalkylene-polysiloxanes, and elastomers or resin waxes" XP002047963 see abstract | 1-16 |
| A | & JP 08 295 620 A (KANEBO LTD, JAPAN) 12 November 1996 | 1-16 |
| A | --- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 3, 20 January 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 36869, AIZAWA, MASANORI ET AL: "Cosmetics containing organopolysiloxane elastomers and UV absorbents for prevention of sunburn" XP002047964 see abstract | 1-16 |
| A | & JP 08 259 419 A (SHISEIDO CO LTD, JAPAN) --- EP 0 295 886 A (TORAY SILICONE CO) 21 December 1988 cited in the application see the whole document | 1-16 |
| A | --- US 5 266 321 A (SHUKUZAKI KOICHI ET AL) 30 November 1993 cited in the application see the whole document ----- | 1-16 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No

PCT/FR 98/00191

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|--|--|
| EP 0610026 A | 10-08-1994 | US 5399342 A DE 69403820 D DE 69403820 T ES 2103105 T JP 6279253 A US 5512272 A | 21-03-1995 24-07-1997 08-01-1998 16-08-1997 04-10-1994 30-04-1996 |
| FR 2509989 A | 28-01-1983 | NONE | |
| EP 0295886 A | 21-12-1988 | JP 4066446 B JP 63313710 A CA 1319306 A DE 3867329 A | 23-10-1992 21-12-1988 22-06-1993 13-02-1992 |
| US 5266321 A | 30-11-1993 | JP 1250306 A JP 2559058 B JP 1079106 A JP 2561857 B JP 1230511 A JP 2561858 B | 05-10-1989 27-11-1996 24-03-1989 11-12-1996 14-09-1989 11-12-1996 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 98/00191

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/42 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| Y | EP 0 610 026 A (DOW CORNING) 10 août 1994 voir le document en entier | 1,4-16 |
| Y | FR 2 509 989 A (OREAL) 28 janvier 1983 voir le document en entier | 1,4-16 |
| P,A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 8, 24 février 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 108664, KURODA, AKIHIRO ET AL: "Sunscreens containing metal oxides, polyoxyalkylene-polysiloxanes, and elastomers or resin waxes" XP002047963 voir abrégé | 1-16 |
| A | & JP 08 295 620 A (KANEBO LTD, JAPAN) 12 novembre 1996 | 1-16 |
| -/- | | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/06/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sierra Gonzalez, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 98/00191

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 3, 20 janvier 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 36869, AIZAWA, MASANORI ET AL: "Cosmetics containing organopolysiloxane elastomers and UV absorbers for prevention of sunburn" XP002047964 voir abrégé & JP 08 259 419 A (SHISEIDO CO LTD, JAPAN) --- | 1-16 |
| A | EP 0 295 886 A (TORAY SILICONE CO) 21 décembre 1988 cité dans la demande voir le document en entier --- | 1-16 |
| A | US 5 266 321 A (SHUKUZAKI KOICHI ET AL) 30 novembre 1993 cité dans la demande voir le document en entier ----- | 1-16 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema 'nternationale No

PCT/FR 98/00191

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|--|--|
| EP 0610026 A | 10-08-1994 | US 5399342 A DE 69403820 D DE 69403820 T ES 2103105 T JP 6279253 A US 5512272 A | 21-03-1995 24-07-1997 08-01-1998 16-08-1997 04-10-1994 30-04-1996 |
| FR 2509989 A | 28-01-1983 | AUCUN | |
| EP 0295886 A | 21-12-1988 | JP 4066446 B JP 63313710 A CA 1319306 A DE 3867329 A | 23-10-1992 21-12-1988 22-06-1993 13-02-1992 |
| US 5266321 A | 30-11-1993 | JP 1250306 A JP 2559058 B JP 1079106 A JP 2561857 B JP 1230511 A JP 2561858 B | 05-10-1989 27-11-1996 24-03-1989 11-12-1996 14-09-1989 11-12-1996 |